

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 30 日現在

機関番号：11601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560086

研究課題名(和文) バクテリアセルロースを用いたナノC/Cコンポジットの摩擦・摩耗特性

研究課題名(英文) Wear Properties of nano-Carbon/Carbon Composites with Bacterial Cellulose

研究代表者

小沢 喜仁(OZAWA, Yoshihito)

福島大学・共生システム理工学類・教授

研究者番号：00160862

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：酢酸菌が生産するバクテリアセルロース(BC)を取り上げ、ナノ・オーダーの天然繊維の優れた機械的特性に注目して、独自に工夫した材料開発を行った。BC繊維は従来の炭素繊維強化炭素材料に使用される炭素繊維と比較して1000分の1の細かな構造を実現するとともに、その機械的特性に及ぼす成形条件の影響を明らかにし、第3成分添加による性能向上と、摩擦摩耗特性におけるBC繊維や第3成分添加の効果について考察を行った。従来の軸受けやボールベアリングなどが使用できないマイクロマシンや資材な部品における可動部分の摩擦特性を大きく向上させ、新たな用途を生み出す可能性を示した。

研究成果の概要(英文)：The fabrication method of Si-C/Carbon/Carbon composites with Bacterial Cellulose and Bamboo Charcoal Powder additive and their wear properties were investigated. In order to examine the wear properties of nano-C/C composites and nano-SiC/C/C composites, wear tests were conducted by using the pin-on-drum type tribology tester under room condition and dry sliding condition. The SiC/C/C composites have excellent wear property in comparison with silicon nitride ceramics and/or DLC coating. When the wear element lost by sliding force in tests, the fracture pass was affected by fibre bridging of carbonized BC microfibrils, and large energy was absorbed during crack propagation. The BC microfibrils with the polymer matrix had some effects on the higher fracture toughness of BC composites as increasing carbonizing temperature, and then the specific factor of wear element loss became lower in tests. The SiC additive from BCP could be contributed for low coefficient of friction.

研究分野：材料力学

キーワード：機械材料・材料力学 材料設計 プロセス 物性・評価 摩擦摩耗特性

1. 研究開始当初の背景

(1) 機械要素として使用される材料においては、高強度・高剛性、軽量性、摩擦抵抗の軽減、耐摩耗性向上の機能を付加することにより、機器の消費エネルギーを低減し、持続可能な社会を実現することが期待されている。

(2) バクテリアセルロース (BC) は、酢酸菌が造る直径 10nm の天然繊維であり、マイクロフィブリルのナノレベルの微細な繊維網構造をもち、繊維自身の強度が高いなど、力学的特性に優れる。生分解性を有する機能性素材として注目されているが、生産量がごく少量に限られることから研究は特定の範囲に限られ、ほとんど進んでいない。

(3) BC 繊維網にフェノール樹脂を直接含浸する方法により中間体 BC-FRP を成型し、これを高温で焼結することによってセラミックス系ナノフィラー分散型複合材料、すなわち C/C コンポジット開発成功の経験をもとに、ロボットハンド指関節をはじめとする先進的な機械要素の実現に不可欠な、高精度で高負荷が可能なミリサイズの伝動メカニズムに向けて、この新規摺動材料の摩擦摩耗特性を解明するとともに、最適な特性を得るための材料成型技術開発が不可欠である。

2. 研究の目的

本研究においては、この新規摺動材 C/C コンポジット材料がもつ優れた摩擦摩耗特性の解明及び最適な成型条件の決定を目的とする。摩耗粉脱落を妨げるナノレベルでのファイバー・ブリッジング効果について弾性数理解析を行い明らかにするとともに、最適な特性を得るための BC 繊維の処理、添加物の効果、及び焼成など材料技術開発を行う。

(1) 新規摺動材がもつ優れた摩擦摩耗特性の解明及び最適な特性を発揮するための材料成型のパラメータを明らかにする。C/C コンポジットの摩擦摩耗特性について、焼成条件の異なる試験片を用いて実験を行い、摺動面の観察に基づき、摩擦摩耗機構を解明する。

(2) さらに摩擦摩耗機構をモデル化して摩耗粉の脱落を妨げる BC 炭素繊維のナノファイバー・ブリッジング効果についてマルチスケール解法と均質化法を適用した弾性数理解析を行って、BC 由来の炭素繊維の効果を明らかにするための基礎的な知見を得る。

(3) 実験結果と解析結果を踏まえて、優れた摩擦摩耗特性を実現するために最適な材料成型・焼成条件を総合的に明らかにする。

3. 研究の方法

(1) BC マイクロフィブリルの最適な分散状

態の形成：BC-FRP プリプレグの含浸・乾燥工程においては、この工程を改良して BC マイクロフィブリルの分散性とフェノール樹脂の含浸・充填性について高次構造を制御し、摺動材として最適な BC の分散状態を作り出すことを目指した。

(2) 第3成分としての添加材の検討：竹粉など第3成分添加は、素材の構造由来の微細な孔が存在することから、BC 繊維のナノ構造とこの添加剤の組成と微細な空孔との相互作用による摩擦性能の向上が期待される。とくに、イネ科の植物である竹粉は、ケイ素が豊富であるため焼結時に SiC を形成して材料の硬度が向上するため、さらなる摩耗特性の向上が期待される。これらのことから、BC の前処理についても考慮して、第3成分の添加によるハイブリッド化を検討した。

(3) FRP 成型における材料中に生じるボイド欠陥の除去：フェノール樹脂は加熱による脱水縮合反応で硬化するため、製品の良否を左右するプレス成型時のガス抜き工程について、真空脱気成型法などを用いてさらなるボイドフリーの FRP 成型を目指した。

(4) FRP 材料の炭化・焼結工程の検討：BC-FRP プリプレグを種々の温度にて炭化・焼結を行い、種々の焼成温度での特性を評価する。炭素化レベルの異なるナノ炭素繊維が炭化したフェノール樹脂マトリックスを三次元的に補強する構造となり、繊維の補強効果よりも摺動時のせん断力によるき裂の進展を阻止する効果が期待できるため、摩耗特性の変化の様相を明らかにする。

(5) BC 炭素繊維のナノファイバー・ブリッジング効果に関する検討：摩擦・摩耗機構をモデル化して摩耗粉の脱落を妨げる BC 炭素繊維のナノファイバー・ブリッジング効果について系統的な実験を行って、BC 由来の炭素繊維の効果を明らかにする。

(6) 材料特性の弾性数理解析：最適な分散を持つ材料の力学モデルを構築して、マルチスケール解法と均質化法を適用した弾性数理解析的手法により材料特性の力学的評価を行った。ナノレベル複合材としての繊維強化メカニズム、破壊じん性向上の原因であるき裂進展抵抗の検討、表面のせん断力による摩耗粉形成メカニズムの検討のための基礎を築く。

(7) 成型条件の確立と比摩耗量の向上、及び摺動面の形成について：これまでの検討をもとに、この第3成分の添加や焼結温度の制御、材質の均質性確保により BC 由来のナノ C/C コンポジットの成型技術を確立する。微視力学の観点から総合的に結果を検討し、この新規摺動材の変形挙動及び摩擦摩耗のメカニズムについて妥当性を確認する。

4. 研究成果

(1) **SiC-C/C コンポジットの成形**：含水状態の BC に、疎水性であるフェノール樹脂を含浸させる場合、BC ゲルから脱水しフェノールを含浸させなくてはならない。

複合材料内部において BC 同士の結合を補強する場合、BC の三次元網目構造 (図 1) を阻害せず、形態を強く保持する役割を果たす強化剤や、成形方法が必要となってくる。含水ゲル状のフィラーと疎水性である合成樹脂はなじまない。まず、エタノール漬けにしておいた BC ゲルをミクサーで 10 秒間砕いて、より均質な組成をもつよう微細な BC ゲルとした。その BC にフェノール樹脂、エタノール、竹炭粉(Bamboo Charcoal Powder: BCP)を混合し、真空脱気を行って微細な気泡の除去を試みた。

エタノールが蒸発するときにフェノール樹脂と共に竹炭粉もマイクロフィブリルの中に含浸していく。数日間風乾させることにより SiC-BC/フェノール樹脂プリ・プレグ (pre-impregnation, pre-preg) を得る。

この SiC-BC/フェノール樹脂 pre-preg を 160°C の 1MPa でプレス成形を行い、SiC-BC/フェノール樹脂 FRP 成形板を得た。

FRP 成形板を管状炉で不活性ガスの中、焼結温度を 700°C~1000°C で加熱し、BC はナノサイズのセ炭素繊維になり、マトリックスのフェノール樹脂がグラシーカーボンとなった SiC-C/C コンポジットを得た (図 2)。

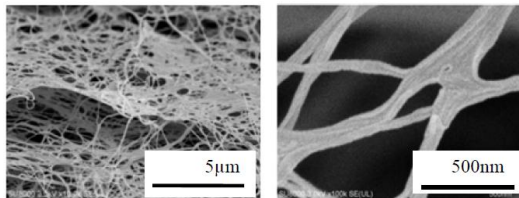


Fig. 1 SEM images of BC.

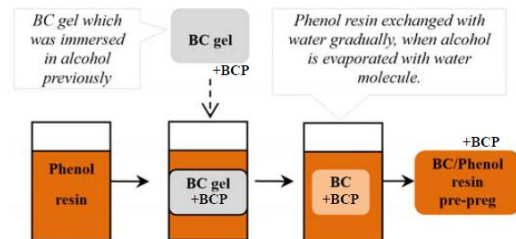


Fig. 2 Schematic diagram of impregnation process.

(2) **竹炭粉の製造**: BC の三次元網目構造の繊維間距離が 2 µm 以下であり、竹炭粉が BC 繊維の間に馴染むためには竹炭粉を 2 µm 以下まで粉砕する必要がある。図 3 に SiC-C/C コンポジットの概念図を示す。本実験ではフリッチュ社製遊星ボールミル P-7 を使って竹炭を粉砕し、結果として多くが 1 µm 以下である超微細竹炭粉を取り出すことができた。図 4 に粉砕した竹炭の SEM 写真を示す。

本研究では、BP 混合比の最適値を求める

ため BC 繊維に対する竹炭粉配合率を 1:1, 1:5, 1:8 で変化させ、焼成温度については 700°C~1000°C の 4 種類の焼成温度で炭化された SiC-C/C コンポジットを用い、摺動特性を実施した。また、BC の影響を実験的に評価するために、竹炭粉とフェノールを用いた BP/Phenol composites を作製し、摩擦・磨耗特性を比較した。

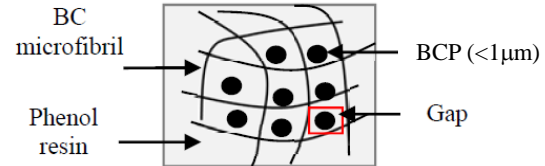


Fig. 3 Schematic view of SiC-C/C composites.

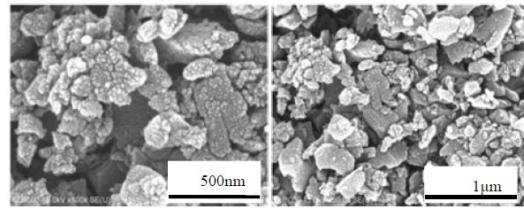


Fig. 4 SEM images of milled BP.

(3) **摺動試験**：摺動試験は、図 5 に示すように、自作のピンオンドラム型摩擦・磨耗試験機を用いて行った。試験条件は、摺動速度 1.5m/sec, 走行距離 130km, 試験片面圧 1MPa, 相手材である被摺動材は表面粗さ Ra= 0.3~0.5 の SUS304 を用いた。動摩擦係数測定は、試験片に静荷重を負荷し、ステンレス製被摺動材をモーターにより回転させ、その上で試験片を滑らせて摩擦抵抗を検出した。摺動試験機には変換機が設置してあり、それから出力される値に内部係数を乗じて摩擦トルク [T] を求めている。摩擦係数は摩擦トルクの値を用いて、式(1)で求められる。

$$\mu = T / (P \times R) \quad (1)$$

ここで、P は荷重 [N], R は平均摩擦半径 [m] である。

比磨耗量 [K] は、摺動試験前と試験後でそれぞれ試験片の体積を計量しておき、磨耗した体積量を算出する。比磨耗量の算出に次の式(2)の定義を用いた。

$$K = W / (P \times L) \quad (2)$$

ここで、W は磨耗体積, L 走行距離 [mm].

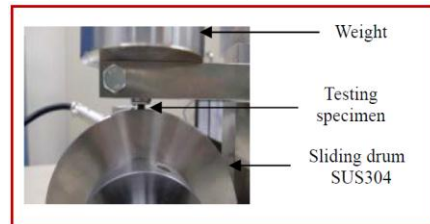


Fig. 5 The pin-on-drum type tribology tester.

(4) **比磨耗量と動摩擦係数の測定結果**：SiC-C/C コンポジットの摩擦・磨耗特性試験の結果について、比磨耗量と焼結温度との関係を BP 充填率をパラメータとして図 5 に、動

摩擦係数と焼結温度との関係についても同様に図 6 に示す。

試験片の比摩耗量は、 $2.78 \times 10^{-10} \sim 1.39 \times 10^{-9}$ [mm²/N] であり、Si-C/C コンポジットでは、BP の充填率により比摩耗量が変化することが判った。BP 充填率 1 to 5 の場合、比摩耗量が焼結温度上昇とともに低減し、他の充填率に比して低い値を示すことが判った。また、焼結温度 900°C の場合、比摩耗量が $3.08 \cdot 10^{-10} \sim 6.77 \cdot 10^{-10}$ [mm²/N] と同じような低い値をとることが判った。700°C の 1 to 8 試験片において動摩擦係数が高くなり、摺動試験を実施できなかった。これは低焼結温度と高い充填率のためと考えられる。

動摩擦係数については、1 to 5 の試験片において 0.14~0.18 と低い値を示し、焼結温度 900°C までの温度範囲の場合、1 to 0 で示した nano-C/C コンポジットも含め他の組成よりも良い結果を得られることが判った。

これにより、Si-C/C コンポジットは、竹炭の充填率の影響を受け、総合的に 1 to 5 の組成が最適であることが確認できた。

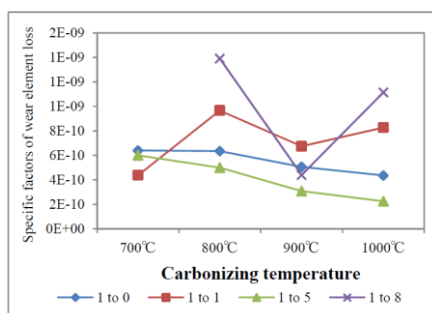


Fig. 5. Specific factors of wear element loss against carbonizing temperature.

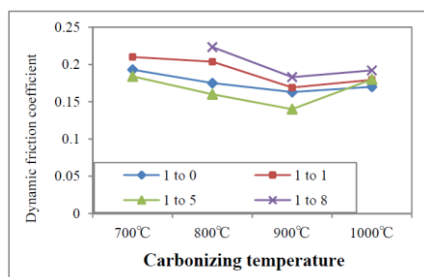


Fig. 6 Dynamic friction coefficient against carbonizing temperature.

(5) 摺動面の SEM 観察結果: 焼結温度 700°C, 800°C 及び 900°C の試験片を用いて行った摺動試験後の試験片の摺動面及び SUS304 ドラムの表面を図 7 に示す。焼結温度の増加につれて試験片の欠落箇所が少なくなっているのが観察された。これは焼結温度の増加によって BC 及び BCP とフェノール樹脂との界面強度が上昇したと考えられる。また、焼結温度 900°C の試験片では、硬い物によって摩耗された幅 5 μm 程度摩耗痕が観察された。

700°C のドラム被摺動面では大量のカーボン(摩耗粉)が付着しているのがわかる。一方、900°C の被摺動面ではカーボンの付着量が

少なくなり、表面損傷が観察された。このことから、相手材に対して試験片の硬度が増し被摺動面を削り取っていることが判った。Si-C/C 材は、焼結温度 900°C の場合、被摺動材 SUS304 ローターへの攻撃性をもつアブレシブ摩耗となることを示した。

また、図 8 に示すように、試験片の摺動面に観察される微細なき裂の内部には BC 由来の炭素繊維のファイバー・ブリッジングが見られる。これにより、き裂進展抵抗が増加し、結果として比摩耗量が減少することになる。

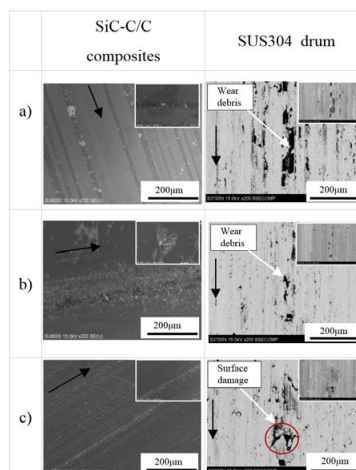


Fig. 7 SEM images of worn surfaces of SiC-C/C composites and drum surfaces of SUS304. (a) 700°C (b) 800°C (c) 900°C

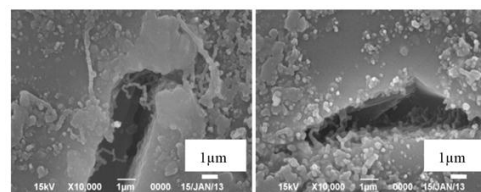


Fig. 8 Sliding surface observation of nano-C/C composites carbonized at 900°C/10h-1.

(6) 材料の微視構造と機械特性の異方性に関する数理解析: 材料の微視的構造を考慮して、粒子を分散した多孔質性複合材料のモデルとして図 1 に示すように、扁平な楕円体形状の空孔と粒子が配列したモデルを考える。仮想的な周期単位セルを考え、均質化のために微視的座標系 $y=(y_1, y_2, y_3)$ と巨視的座標系 $x=(x_1, x_2, x_3)$ を用いる。

周期構造を有する多孔質性複合材料のモデルを作成するために図 9 に示した 1 つの仮想的な単位セルの領域に空孔と強化粒子のランダム分布を作成する。多孔質体の空孔と強化粒子は扁平な楕円体形状とし、 y_2 軸方向に圧縮された扁平率が一定な形状を仮定する。ここで、扁平率は C_r として表す。図 10 は 40 個の扁平な楕円体を大きさがポアソンの分布になるように生成し、得たものである。多孔質性複合材料のモデルは、その中の 1 つの楕円体を強化粒子とし、粒子と空孔に関する 3 次元的に周期的配列を作成する。単位セルの空間内において空隙率が 0.8, 粒子含有

率が 0.05 の多孔質性複合材料の微視構造についてソリッドモデルを図 11 に示している。図 11(a) は空孔と粒子の扁平率 C_r が 1.0, (b) は扁平率が 0.25 の場合である。

図 12 は多孔質性複合材料の弾性特性に対して直交異方性を仮定して, 3 つの方向のヤング率を空孔と粒子の扁平率を変えて示したものである。母材のヤング率を E_m , 粒子のヤング率を E_p として, 弾性係数を $E_p / E_m = 100$ として与えた。図において, 破線は粒子を含まない空隙率が 0.8 の多孔質体のヤング率, 実線は含有率 0.05 の粒子を含む多孔質体のヤング率を示している。微視構造が y_2 軸方向に圧縮された扁平楕円体形状のため, 巨視的ヤング率は x_2 軸方向について扁平率が 1 (球状) に近づくにつれ大きくなるが, x_2, x_1 軸方向に対しては, 扁平率が 1 に近づくにしたがいヤング率が小さくなる傾向にある。

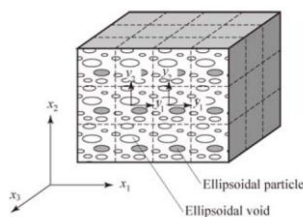


Fig. 9 Porous composite model.

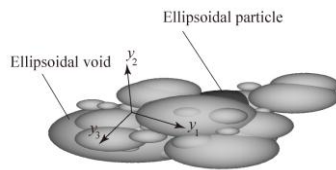
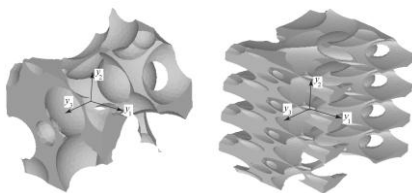


Fig. 10 Random distribution of ellipsoids in a unit cell region for voids and dispersion particle.



(a) $C_r=1.0$ (b) $C_r=0.25$

Fig. 11 Unit cell model of particle reinforced porous composite with periodic microstructure.

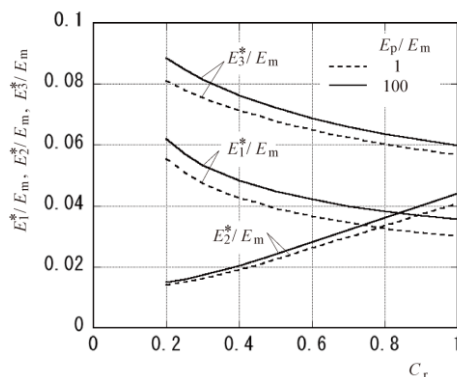


Fig. 12 Young's moduli of porous composites. (7)まとめとして

①天然素材である BC と竹炭粉を利用して優れた摩擦・摩耗特性をもつ材料を開発した。
 ②摺動試験を行なった結果, Si-C/C 複合材料の比摩耗量及び動摩擦係数において, nano-C/C コンポジットと BP/Phenol コンポジットよりも優れた結果を得られることが判った。図 13 と図 14 に 3 種類の複合材料の比摩耗量と動摩擦係数の比較を示す。Si-C/C 複合材料の優れた摺動特性は, ナノスケールの BC 繊維, 竹炭粉と樹脂が相互作用により機械的特性の向上に寄与することが判った。
 ③摺動試験後の SEM 観察の結果, 焼結温度が低いほど欠落箇所が多く観察された。また, Si-C/C 材は, 焼結温度 900°C の場合, 被摺動材 SUS304 ドラムへの攻撃性を持ちアブレイシブ摩耗となることを示した。

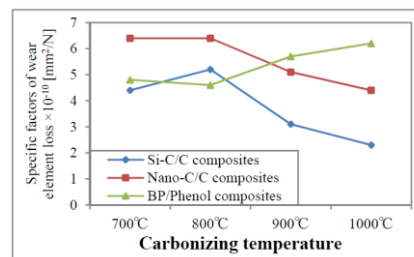


Fig. 13 Comparison on specific factors of wear element loss between Si-C/C composites, nano-C/C composites and BP/Phenol composites.

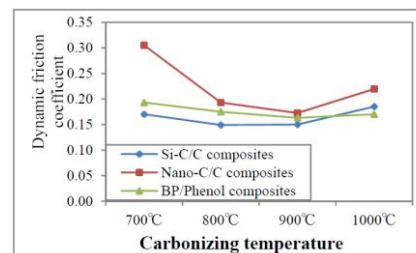


Fig. 14 Comparison on dynamic friction coefficient between Si-C/C composites, nano-C/C composites and BP/Phenol composites.

<引用文献>

- ① T. Kikuchi and Y. Ozawa, "Development of Eco-Friendly Composite Materials with Bacterial Cellulose", Journal of Society Polymer Processing (JSPP), Japan, Vol. 18, No. 9, pp. 657-659 (2006).
- ② 小沢喜仁, 特許 5276378, 炭素繊維強化炭素材料の製造方法, 2013年8月28日.
- ③ K. Kitagawa, T. Semba, T. Shimamura, H. Okumura, L. Suryanegara and H. Yano, "Development of cellulose nano-fiber reinforced nano-composites with high content of renewable resources", Proceedings of Symposium of JSPP, Japan, pp. 171-172 (2006).
- ④ M. Gama, P. Gatenholm and D. Klemm "Bacterial NanoCellulose", CRC Press, New-York (2012).
- ⑤ Y. Kagawa, "Toughening Mechanism of

Fiber - Reinforced Ceramics”, Seisan kenkyu, 9, pp.501-507(1990).

⑥ P.M. Adler and J.-F. Thovert, ASME Applied Mechanics Review, 51 (1998).

⑦ Y. Shibuya, J. -I. Ookubo and T. Ohyoshi, Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series B, 63-616, pp. 3863-3868 (1997).

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計3件)

① L. Uigansuren, Y. Ozawa and Tokio Kikuchi, “Development of nano-C/C Composites with Bacterial Cellulose and Tribological Properties,” 日本材料学会「材料」. 【掲載決定】 査読有

② Y. Ozawa, L. Uigansuren, H. Sato and T. Kikuchi, Wear Properties of SiC-/Carbon/Carbon Composites with Bacterial Cellulose and Bamboo Charcoal Additive, Proceedings of the 20th International Conference on Composite Materials (2015), 11 pages paper, 2015. 査読有

③ Y. Shibuya and Y. Ozawa, Macro and Micromechanical Analysis of Composite Materials with Cellular Structures for Naturally-Derived Fiver Bundles, Proceedings of Asian Conference on mechanics of Functional Materials and Structures (2014), pp.293-296. 査読有

[学会発表] (計10件)

<国際学会発表> (小計5件)

① Y. Ozawa, L. Uigansuren, K. Karino, and T. Kikuchi, “The Tribological Properties of SiC-C/C Composites Using Natural Fiber and Bamboo Charcoal Powder,” Proceedings of Asian Conference on Mechanics of Functional Materials and Structures, 4 pages, USB Publishing;#925497S, 12th October, 2014. Nara (Japan).

② Y. Ozawa, L. Uigansuren, K. Karino and T. Kikuchi, “Effect of Bamboo Charcoal Additive on Wear Properties of Nano-Carbon/Carbon Composites With Bacterial Cellulose,” Proceedings of The 16th European Conference on Composite Materials, 8 pages Full Paper, USB Publishing ID:#23.1.6-R16, 23rd June, 2014. Seville (Spain).

③ Y. Ozawa, L. Uigansuren and T. Kikuchi, “Development of C/C Composites with Bacterial Cellulose and Wear Properties,” Proceedings of The 7th International Workshop on Green Composite, 4 pages, 23rd August, 2012. Hamamatsu (Japan).

④ Y. Ozawa, L. Uigansuren and T. Kikuchi, “Fabrication Method and Mechanical Properties of Carbon/Carbon Composites

with Bacterial Cellulose,” Proceedings of The 15th European Conference on Composite Materials, 7 pages Full Paper, USB Publishing ID:#2266, 28th June, 2012. Venice (Italy).

⑤ Y. Ozawa, L. Uigansuren and T. Kikuchi, “Wear of Carbon/Carbon Composites with Bacterial Cellulose,” Proceedings of Asian Pacific Conference on Fracture and Strength Mechanics and Materials, 4 pages 14th May, 2012. Busan (Korea).

<国内学会発表> (小計5件)

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称: 第3成分を添加した新規摺動材の開発

発明者: 小沢喜仁

権利者: 福島大学

種類: 特許

番号: 出願手続準備中

出願年月日: 平成27年7月 (予定)

国内外の別: 国内

[その他]

①イノベーション・ジャパン 2014 出展

出展者名: 小沢喜仁 (福島大学)

題目: 炭素繊維強化炭素材料の製造方法

ブース: 低炭素・エネルギーE-07

②基調講演

Y. Ozawa and T. Kikuchi, “Wear Properties of Nano-SiC/Carbon/Carbon Composites with Bacterial Cellulose and Bamboo Charcoal Additive.” The Eighth International Conference on Green Composites, 23rd May, 2014, Seoul (Korea)

③招待講演

小沢喜仁, “天然素材を利用したナノ炭素複合材料の機械的特性について,” 第14回エコカーボン研究会, 8月29日, 2013年. 福島大学共生システム理工学類 (福島県・福島市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小沢 喜仁 (OZAWA, Yoshihito)

福島大学・共生システム理工学類・教授

研究者番号: 00160862

(2) 研究分担者

渋谷 嗣 (SHIBUYA, Yotsugi)

秋田大学・工学資源学研究科・教授

研究者番号: 00154261

(3) 研究協力者

菊地 時雄 (KIKUCHI, Tokio)

福島県ハイテクプラザ